

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-191518
 (43)Date of publication of application : 26.08.1986

(51)Int.Cl.

COIG 21/00
 // COIG 25/00
 COIG 53/00
 CO4B 35/49

(21)Application number : 60-027942

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD
 NEC CORP

(22)Date of filing : 15.02.1985

(72)Inventor : TSUKAMURA SATOSHI
 YOSHIMOTO TETSUO
 KATO ISHIO

(54) PRODUCTION OF LOW-TEMPERATURE SINTERABLE RAW MATERIAL POWDER FOR PRODUCING DIELECTRIC PORCELAIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled powder excellent in the low-temp. sintering proper ties by dispersing lead oxide in an organic solvent soln. contg. a specified hydro lytic metallic compd. and a carboxylic acid metallic salt, hydrolyzing the soln. in the presence of amine and calcining the produced precipitation.

CONSTITUTION: An organic solvent soln. contg. the following substance is prepared which is a mixture or a reaction product of both (A) a hydrolytic organic metallic compd. (e.g. butoxide of titanium) having Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, Zn or Mn as a metallic seed and (B) (A) a hydrolytic organic metallic compd. (e.g. zinc acetate) having Mg, Ni, Zn or Mn as the metallic seed. The low-temp. sinterable raw material powder for carboxylate (e.g. zinc acetate) having Mg, Ni, Zn or Mn as the metallic seed. The low-temp. sinterable raw material powder for producing a dielectric porcelain consisting of a perovskite type composite oxide contg. Pb is obtained by dispersing the powder of lead oxide (e.g. lead oxide) in this soln., hydrolyzing the soln. in the presence of an amine compd. (e.g. triethylamine) and calcining the produced precipitation at 400W1,000° C temp.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭61-191518

⑯ Int. Cl. ⁴	識別記号	厅内整理番号	⑰ 公開 昭和61年(1986)8月26日
C 01 G 21/00		7202-4G	
// C 01 G 25/00		7202-4G	
53/00		7202-4G	
C 04 B 35/00		7412-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 誘電体磁器製造用低温焼結性原料粉末の製造法

⑯ 特願 昭60-27942

⑰ 出願 昭60(1985)2月15日

⑮ 発明者 塚村聰 小田原市国府津1864
 ⑮ 発明者 吉本哲夫 小田原市小八幡2-20-13
 ⑮ 発明者 加藤石生 神奈川県中郡二宮町山西1438-15
 ⑯ 出願人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 ⑯ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
 ⑯ 代理人 弁理士 伊藤晴之 外1名

明細書

1. 発明の名称

誘電体磁器製造用低温焼結性原料粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, ZnまたはMoを金属種とする加水分解性有機金属化合物およびMg, Ni, ZnまたはMoを金属種とするカルボン酸よりなる群から選ばれた1種の単独または2種以上の混合物もしくは反応生成物の有機溶媒溶液に、鉛酸化合物の粉末を分散したスラリーを、アミン化合物の存在下に加水分解し、生成したは溶液を400～1000℃の温度下において還流することを特徴とする組合せ有機スカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造法

(2) 加水分解性有機金属化合物が、当該金属のアルコキシド類である特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法

(3) アミン化合物が炭素数1～8のアミン化合物である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、誘電体磁器製造用の原料粉末の製造方法に係り、さらに詳しくは、一般式: ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器において、前記一般式中のA (以下「Aサイト」と称す。) がPbであり、B (以下「Bサイト」と称す。) が、Ti, Zr, Mg, Ni, Zn, Mn, Nb, Ta等である組合せ有機スカイト型複合酸化物、たとえばチタン酸鉛 (以下「PT」) と記す。), チタンジルコン酸鉛 (以下「PZT」) と記す。), PTまたはPZTにさらに第2成分、第3成分を添加固溶した複合酸化物などからなる誘電体磁器製造用に適した低温焼結性の原料粉末の製造方法に関する。

PT, PZTなどの誘電体磁器は、その諸特性を利用して高周波フィルター、音響機器用トランジスターサー、超音波発生素子、圧電素子等の電子素子に広く採用されており、近年、高比誘電率のコンデンサーにも採用始めている。さらには、

明細書の抄送(内容に変更なし)

法(セラミックス・インターナショナル: Ceramica International vol.7 No.3 p.87-89 (1981) 参照)

その特性のより有効な利用手段として積層型素子への応用が注目されている。

本発明の方法で製造される原料粉末は低温焼結性に優れるため従来の各種素子の製造に適用できるばかりでなく、内部電極を有する積層型素子の製造用として期待できる。

(従来の技術)

一般式: ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物の焼結体からなる誘電体磁器の組成およびその諸特性について非常に多くの提案がある。これらの誘電体磁器はその前駆体である A サイト元素と B サイト元素の化学量論比のコントロールされた原料粉末を加圧成形し、焼結することにより製造され。その特性は、原料粉末の特性により大きく左右される。そのため、原料粉末の製造方法にも数多くの提案があり、それらは下記の如く大別できる。

(1) 酸化物固相法

A サイト元素及び B サイト元素の酸化物、炭酸塩等を固相で混合し、仮焼して原料粉末とする方

D 型の有機溶剤溶液を熱分解するか、もしくは、加水分解して生成する化合物を仮焼するかまたはしないで得られる粉末を原料粉末とする。前記有機金属法の改良方法を提案した。(特開昭59-42392号参照)

(発明が解決しようとする問題)

酸化物固相法は、種々の組成の原料粉末を安価に製造し得る方法であり、工業的に広く採用されている方法であるが、得られる原料粉末は粒径が大きく、また、粒度分布幅が広く、さらに粒子形状がバラバラであるため磁器製造時の成形性および焼結性が悪く高密度の磁器が得られない。

共沈法は、粒子形状および粒径の揃った原料粉末を比較的容易に製造し得る方法であり、工業的にも広く採用されている。しかしながら、該方法においては、金属元素の種類によってその水酸化物の溶解度を異にするため、化学量論的な組成のコントロールされた共沈水酸化物を、種々の組成について生成させることが困難である。したがって製造可能な原料粉末の組成が限定される。

(2) 共沈法

A サイト元素および B サイト元素の水可溶性塩のそれぞれを含有する混合水溶液の pH を調節して、それぞれの水酸化物を共沈させ、該共沈水酸化物を仮焼して原料粉末とする方法(マテリアル・リサーチ・ブルチン: Material Research Bull., vol.17 101-104 (1982) 参照)

(3) 有機金属法

A サイト元素および B サイト元素のアルコキシド類のそれぞれを含有する混合有機溶剤溶液を熱分解するか、もしくは、該溶液を加水分解して生成する化合物を仮焼して原料粉末を製造する方法(セラミック・ブルチン: Ceramic Bull., No.4 p.591 (1984) 参照)

本願出願人は、純含有ペロブスカイト型複合酸化物の誘電体磁器製造用の原料粉末として、A サイト元素としての Pb の酸化物、水酸化物、カルボン酸塩等と、B サイト元素のアルコキシド類とを反応させて得られる純含有複合オキシアルコキシ

有機金属法は、粒径が小さく粒子形状の揃った、かつ、化学量論的な組成のコントロールされた比較的高焼結性の原料粉末を製造し得る方法であり、基準組成の磁器を製造するために実験室等において広く採用されている。しかしながら、原料の金属アルコキシドが極めて高価であり、また金属種によっては、有機溶剤可溶性のアルコキシドの合成が不可能なものもあり、工業的に採用するには問題がある。

以上述べた如く、公知の技術はそれぞれ特徴を有しているが、これらの原料粉末を成形し焼結する際の焼結温度が高く、通常 1,200°C 以上を要する。焼結温度が高いことは、A サイト元素が Pb の場合、B サイト元素の酸化物に比較して Pb の蒸気圧が高いため、焼結時に Pb と B サイト元素との化学量論比が変化し、焼結体すなわち磁器中の Pb/B サイト元素比のコントロールが極めて困難である。したがって、目的とする諸特性にバラツキのない誘電体磁器を製造することが困難である。また、各種素子を製造する場合、電極材料と

して、高価な耐熱性の特殊金属を使用することが要求される。特に、積層型電子においては、内部電極コストが大きな問題となっており、低温焼結性の原料粉末が要望されている。

鉛含有複合オキシアルコキシドを出発物質とする原粉粉末は、Aサイト元素化合物と、Bサイト元素化合物との反応生成物を出発原料としているため、Aサイト元素とBサイト元素との原子比が完全に制御された粒径および粒子形状の揃った比較的に低温焼結性の粉末である。しかしながら、鉛含有複合オキシアルコキシドの製造プロセスが複雑であるため改善する必要がある。

本発明は、鉛含有複合オキシアルコキシド法のプロセスを改良した。かつ、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器の製造に適した、特に低温焼結性の原料粉末の製造方法を提供することを、その目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、Ti、Zr、Nb、Ta、Mg、Ni、ZnまたはMnを金属種とする加水分解性有機金属化合物およ

びMg、Ni、ZnまたはMnを金属種とするカルボン酸塩よりも群から選ばれた1種の単独または2種以上の混合物もしくは反応生成物の有機溶媒溶液に、鉛酸化物の粉末を分散したスラリーを、アミン化合物の存在下に加水分解し、生成した鉛物を400~1000°Cの温度において焼成することを特徴とするペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造法である。

本発明において、誘電体磁器は下記一般式〔1〕
ABO₃ (1)

で表されるペロブスカイト型複合酸化物において、

AがPbでありBが下記一般式〔2〕

M_x(M'_{1-x})_{2-x}O₃ (2)

(ここに、MはTi、および/またはZr

M'は、Mg、Ni、ZnおよびMnの群から選ばれた

1種または2種以上

M'は、Nbおよび/またはTa、および

xは、0~1の正数を表す。)

で表される鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物で

本発明において、Aサイト元素のPb原料として、酸化鉛(PbO)および四三酸化鉛(Pb₃O₄)のいずれの鉛酸化物も使用できる。

一方、Bサイト元素原料として、当該金属を金属種とする有機溶媒可溶性好ましくは低級アルコール可溶性の有機金属化合物を使用することができ、さらに好ましくは、加水分解性の有機金属化合物が使用される。特に当該金属のアルコキシド類が低級アルコール等の有機溶媒への溶解性に優れ、かつ、加水分解性であるので好ましく使用される。また、Mg、Ni、ZnおよびMnを金属種とするBサイト元素原料として、当該金属の有機金属化合物に代えて、有機溶媒溶解性に優れ、当該金属のアルコキシド類に比較し、安価でかつ入手容易な当該金属のカルボン酸塩、特に酢酸塩が好ましく使用できる。

本発明において、所望の前記Bサイト元素原料の1種または2種以上を有機溶媒に溶解し、均一な溶液を調製する。有機溶媒は、極性溶媒、非極性溶媒およびそれらの混合溶媒のいずれをも使用

あり、これらに各種金属酸化物を添加配合したものも含まれる。

具体的には、下記一般式〔1〕

PbTiO₃ (1)

で表されるP.T.、下記一般式〔2〕

PbTi_{1-x}Zr_(1-x)O₃ (2)

(ここに、0 < x < 1 である。)

で表されるP.Z.T.、下記一般式〔3〕

Pb(Ti_{1-x}Zr_(1-x))_x(Mg_{1-x}Nb_x)_{2-x}O₃ (3)

(ここに、xは前記と同じ意味を表し、0 < x < 1 である。)

で表される第3成分を添加固溶したP.Z.T.(以下この系を「P.Z-P.T-P.M.N」と称す。)

この系を「P.Z-P.T-P.M.N」と称す。)

下記一般式〔4〕

Pb(Ti_{1-x}Zr_(1-x))_x(Mg_{1-x}Nb_x)_{2-x}O₃ (4)

(ここに、xおよびxは、前記と同じ意味を表す。)

で表される第3成分を添加したP.Z.T.(以下この系を「P.Z-P.T-P.M.N」と称す。)およびこれ

らの混合物の固溶体、ならびに、これらに各種金属酸化物を添加配合したものが挙げられる。

することができる。複数のBサイト元素原料、特にアルコキシド類とカルボン酸塩類とを併用する場合には、これらを有機溶媒の還流下に加熱して反応させることにより、容易に均一な溶液を得ることができる。

ついで、前記調製したBサイト元素原料の有機溶媒溶液に、Aサイト元素原料のPbOまたはPb₂O₃を添加分散してスラリーとし、該スラリーにアミン化合物を添加した後、室温下において水を滴下し加水分解を行う。添加するアミン化合物としてモノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の炭素数1~8のアミン化合物が好ましく使用できる。加水分解は、水を直接滴下して行うことでもできるが、通常、有機溶媒の水溶液たとえばアルコール水溶液を滴下する方法が採用される。

加水分解により、有機溶媒に不溶解性のBサイト元素原料の加水分解性生成物が、鉛化合物を核として沈殿する。生成沈殿を通過、溶媒除去等の常法により分別し乾燥した後、酸素含有雰囲気中

した誘電体班器は、実施例の結果をまとめた第1表に示す如く、PZ-PT-PMN系においては、1150℃以下、PMN-PT-PNN系およびPZ-PT-PNN系においては、1000℃以下の温度で焼結したものであるに拘らず、従来法で調製した原料粉末を用い1200℃以上の温度で焼結した焼結体と同等しくはそれ以上の焼結密度を有し、かつ、高い比誘電率(ε')を示す。

本発明において、Bサイト元素原料の有機溶媒溶液に鉛化合物粉末を分散したスラリーをアミン化合物の存在下に加水分解することにより、Bサイト元素原料の有機置換基の1部または全部がアミノ基が結合するか、もしくは、有機置換基の1部または全部がアミノ基で置換した形で加水分解し、アミノ基含有の加水分解生成物が鉛化合物粉末の表面に被覆するかもしくは、その表面を被覆して沈殿する。

この沈殿を乾燥して焼結することによりペロブスカイト相の鉛含有複合酸化物を生成するが、アミノ基含有の加水分解生成物がペロブスカイト相

において400~1000℃、好ましくは500~900℃の温度下において反応することにより、目的とする原料粉末を得ることができる。

前記方法で調製した原料粉末を結合剤の存在下もしくは非存在下に常法により加圧成形した成形体を、PbOまたはZrO₂とPbOとの混合物の存在下もしくは非存在下において、Bサイト元素の組成により異なるが800~1250℃、好ましくは900~1250℃の温度下において焼結することにより高焼結密度の誘電体班器を調製することができる。

(作用)

本発明者等は、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体班器調製用の原料粉末の低温焼結性に關し観察研究した結果、Bサイト元素原料の有機溶媒溶液に鉛化合物粉末を分散したスラリーをアミン化合物の存在下に加水分解して生成した沈殿物の焼結粉末が従来法で調製した原料粉末に比較し、低温焼結性に優れることを見出し、本発明を完成した。

本発明の方法で調製した原料粉末を用いて調製

の生成に良好に作用し原料粉末の低温焼結性を達成するものと推測される。

アミン化合物としては、Bサイト元素原料の有機置換基と、結合もしくは置換し得るものであれば特に制限はないが、安価かつ入手容易な炭素数1~8のアミン化合物が好ましく使用される。

沈殿の焼結温度はペロブスカイト相を生成し得る温度であればよく、Bサイト元素原料の種類、組成比、アミン化合物の種類等により異なるが、400~1000℃、好ましくは500~900℃である。

(実施例)

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は、下記実施例により何等限定されるものではない。

以下の実施例において、原料の使用量は、純分量を表す。

実施例1 「PZ-PT-PMN系原料粉末の製造」

(試料1)

攪拌機、滴下器および環流冷却器を備えたフ

スコに無水 $Mg(OOCCH_3)_2$: 11.87g, $Zr(OCl, H_4)_4$: 25.87g, $Ti(OCl, H_4)_4$: 62.03g, $Nb(OCl, H_4)_5$: 76.32g およびキシレン : 800g を入れ、 N_2 気流中で攪拌しながら加熱した。反応温度 130°C 付近からノルマルブタノールが留出し、反応液は当初の懸濁状態から黄褐色の均一透明な溶液となった。この溶液を濃縮してキシレンを留去した後、 PbO : 111.5g を加え、さらにジエチルアミン : 146g およびノルマルブタノール : 2200g を加えて攪拌しスラリーを得た。このスラリーに H_2O : 72g とノルマルブタノール : 500g とからなる溶液を室温下に滴下し、加水分解を行った。加水分解終了後溶液を留去し、乾燥粉末を得た。

乾燥粉末を 800°C の温度で 2 時間保持し、仮焼粉末 : 160g を得た。

仮焼粉末を螢光 X 線分析により分析した結果、下記の組成と推定された。

$0.135PbZrO_3 - 0.365PbTiO_3 - 0.5Pb(Mg_{1-x}Nb_{x/2})O_3$
(比較試料 1)

PbO : 114.27g, TiO_2 : 14.58g, ZrO_2 : 8.32g, MgO : 3.36g

および Nb_2O_5 : 22.15g をボールミルに仕込み、アセトン浴媒中で 24 時間混合粉末した後、浴媒を留去して乾燥した。得られた乾燥粉末を 800°C × 2 時間の条件で仮焼し、試料 1 と同一組成の原料粉末 160g を得た。

実施例 2 「PMN-PT-PNN」系原料粉末の製造

(試料 2)

実施例 1 の試料 1 の製造に用いたと同一の装置に無水 $Ni(OOCCH_3)_2$: 14.73g, 無水 $Mg(OOCCH_3)_2$: 7.12g, $Ti(OCl, H_4)_4$: 33.99g, $Nb(OCl, H_4)_5$: 122.11g, およびキシレン : 700g を仕込み N_2 霧囲気下に攪拌し、還流下に加温反応させた。反応液が褐色透明な均一溶液になった後キシレンを留去し濃縮液を得た。この濃縮液に PbO : 114.26g およびエタノール : 2200g を加えて攪拌し、スラリーとした。このスラリーに 33wt%ジエチルアミン水溶液 : 540g を室温下に滴下し、加水分解を行った。加水分解終了後溶液を留去し、乾燥して、乾燥粉末を得た。乾燥粉末を 800°C × 2 時間の条件で仮焼し、下記組成

の原料粉末 : 163g を得た。

$0.3Pb(Mg_{1-x}Nb_{x/2})O_3 - 0.2PbTiO_3$,
 $- 0.5Pb(Ni_{1-x}Nb_{x/2})O_3$

(比較試料 2)

PbO : 114.27g, NiO : 6.23g, NbO_5 : 35.44g, TiO_2 : 7.99g および MgO : 2.02g をボールミルに仕込み、以下比較試料 1 と同様に処理し、試料 2 と同一の組成の原料粉末 : 163g を得た。

実施例 3 「PZ-PT-PNN」系原料粉末の製造

(試料 3)

実施例 1 の試料 1 の製造に用いたと同一の装置に無水 $Ni(OOCCH_3)_2$: 17.09g, $Ti(OCl, H_4)_4$: 50.99g, $Zr(OCl, H_4)_4$: 22.99g, $Nb(OCl, H_4)_5$: 88.53g、およびキシレン : 700g を仕込み、 N_2 霧囲気下に攪拌しながら加熱し、還流下に反応させ褐色透明な均一溶液を得た。キシレンを留去して濃縮後、 PbO : 114.27g, デチルアミン : 220g およびノルマルブタノール : 1500g を加えて攪拌し、スラリーを得た。このスラリーに H_2O : 40g とノルマルブタノール : 600g

との混合溶液を滴下し、加水分解を行った。浴媒を留去し、乾燥して得た乾燥粉末を 800°C × 2 時間の条件で、仮焼し下記組成の原料粉末 : 163g を得た。

$0.12PbZrO_3 - 0.30PbTiO_3 - 0.58Pb(Ni_{1-x}Nb_{x/2})O_3$
(比較試料 3)

PbO : 111.60g, NiO : 7.22g, NbO_5 : 25.69g, TiO_2 : 11.99g、および ZrO_2 : 7.39g をボールミルに仕込み。以下比較試料 1 と同様に処理し、試料 3 と同一の組成の原料粉末 : 163g を得た。

(評価試験)

(A) 原料粉末の特性

実施例 1 ~ 3 で得た各原料粉末の粒度分布を、連心沈降式粒度分布測定機（島津製作所製、S A - C P 型）を用いて測定した。

(A-1) 平均粒径 : D_{av}

累積重量百分率が 50% を示す粒径 : D_{50} を平均粒径として第 1 案中に示す。

(A-2) 粒度分布 : D_{av}/D_{50}

累積重量百分率が 90% を示す粒径 : D_{90} を

積重量百分率が10%を示す粒径； D_{10} で除した値； D_{45}/D_{10} を粒度分布として第1表中に示す。

(B) 誘電体磁器の特性

実施例1～3で得た各原料粉末を使用して誘電体磁器を製造した。

原料粉末；3gを直径20mmの金型に入れ、2ton/cm²の圧力を加圧成形し、成形体を得た。この成形体をマグネシアルツボに入れて、蓋をし、さらに大きなアルミナルツボに入れて蓋をし、焼成炉において焼結し誘電体磁器を得た。

試料1および比較試料1については1050℃、1150℃および1250℃の3水準で、試料2～3および比較試料2～3については900℃、1000℃および1100℃の3水準で焼結した。

また、試料1および比較試料1についてはマグネシアルツボ中に雰囲気調整用のPbO粉を同封したが、他の試料については、雰囲気調整は行わなかった。

電気特性測定用の電極として、得られた誘電体

磁器の両面にAgペーストを付けた。

(B-1) 成形体密度

加圧成形体の寸法密度を測定した。測定結果を第1表中に示す。

(B-2) 織結密度

誘電体磁器の織結密度を水中置換法により測定した。測定結果を第1表中に示す。

(B-3) 誘電特性； ϵ および $\tan \delta$

LCZメーター（横河ヒューレットパッカード製4276A）を使用し、20℃、1kHzの条件で比誘電率； ϵ および誘電正接； $\tan \delta$ を測定した。測定結果を第1表中に示す。

(B-4) 比抵抗

エレクトロメーター（タケダ理研製・TR8401）を使用し、20℃、印加電圧50Vの条件で比抵抗を測定した。測定した1分値を第1表中に示す。

(B-5) 電気抵抗； R_p

100℃のシリコンオイル中で40KV/cmの直波電界を30分間印加し、24時間放置した後、日本電子材料工業会標準規格；EMAS-6001に基づいて

て共振半共振周波数を測定し、その測定値から R_p を算出した。 R_p の値を第1表中に示す。

第1表

ペロブスカイト 型複合酸化物 組成	試料 No.	粉末特性		成形体 密度 (g/cm ³)	誘電体磁器特性						備考
		平均粒径 (μm)	粒度分布 D ₅₀ (μm) / D ₁₀		焼成温度 (°C)	熱膨脹率 (g/cm ³)	比熱電率 tan δ (%)	抵抗正接 (Ω cm)	比抵抗 (Ω cm)	誘電率 (ε)	
0.135PZ- 0.365PT- 0.5PMN	1-1			4.92	1050	7.73	2.240	1.5	—	57.8	
	1-2	0.85	9.7		1150	7.97	2.540	1.4	—	62.8	
	1-3				1250	7.95	3.920	1.1	—	66.2	
	比1-1				1050	(6.42)			測定不能		吸水性(+)参考値
	比1-2	1.43	12.5		1150	(7.21)			測定不能		
	比1-3				1250	7.64	2.580	1.4	—	56.7	
0.3PMN 0.2PT- 0.5PNN	2-1			5.11	900	8.08	11.900	3.0	2.4 × 10 ¹⁴	—	
	2-1	0.84	8.1		1000	8.21	13.700	2.3	3.9 × 10 ¹⁴	—	
	2-3				1100	8.26	16.100	2.1	2.5 × 10 ¹⁴	—	
	比2-1				900	(7.55)			測定不能		吸水性(+)参考値
	比2-2	1.32	15.1		1000	7.85	6.500	4.2	1.3 × 10 ¹⁴	—	
	比2-3				1100	8.08	11.200	3.0	2.1 × 10 ¹⁴	—	
0.12PZ- 0.3PT- 0.58PNN	3-1			5.10	900	7.96	2.240	3.8	1.9 × 10 ¹⁴	—	
	3-2	0.82	7.83		1000	8.23	7.030	3.2	4.3 × 10 ¹⁴	—	
	3-3				1100	8.19	7.320	3.0	2.8 × 10 ¹⁴	—	
	比3-1				900	(6.05)			測定不能		吸水性(+)参考値
	比3-2	2.02	12.16		1000	(7.24)			測定不能		
	比3-3				1100	8.01	5.760	3.2	3.0 × 10 ¹⁴	—	

(発明の効果)

本発明の方法で製造した原料粉末は、前記実施例に示す如く低温焼結性が極めて優れている。前記実施例の結果をまとめた第1表に示す如く、該化合物固相法で製造した原料粉末(比較試料)の加圧成形体は、PZ-PT-PMN系では1150°C以下、PMN-PT-PNN系およびPZ-PT-PMN系では1000°C以下の焼結温度では、吸水性のある誘電体磁器として実用的でない焼結体しか得られず、実用的な誘電体磁器は、それぞれ1250°C以上および1100°C以上の温度で焼結しなければ製造できない。

本発明の方法で製造した原料粉末の加圧成形体は、それぞれ1050°Cおよび900°Cの温度下における焼結において、従来法による原料粉末の加圧成形体の1250°Cおよび1100°Cにおける焼結体と同等またはそれ以上の焼結密度を有する焼結体が得られ、焼結温度を上昇させることにより、さらに焼結密度の高い焼結体を得ることができる。またこれららの焼結体はいずれも誘電体磁器として充分に

実用的な誘電体特性を有している。

さらに、本発明の方法は、Aサイト元素のPb原料として、鉛酸化物を使用することで、鉛含有複合オキシアコキド法に比較して、安価なPb原料の使用を可能とし、また鉛酸化物とBサイト元素の原料との反応工程も省略できるため、原料粉末の製造コストを大巾に引下げる経済的な原料粉末の製造方法である。

本発明の方法で製造した原料粉末を使用して各種誘電体磁器、特に積層型素子を製造する場合、原料粉末が低温焼結性であることにより、電極材料の選択の範囲が拡がり、それらを安価に製造することができる。

本発明は、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性の原料粉末の経済的な製造方法を提供するものであり、その産業的意義は極めて大である。

特許出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (6286) 伊藤晴之

(7125) 横山吉美

手続補正書(方式)

昭和60年6月24日

特許庁長官 志賀 学 聞

1. 事件の表示

昭和60年特許願第27942号

2. 発明の名称

誘電体磁器製造用低溫燒結性原料粉末の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(430) 日本曹達株式会社

4. 代理人

〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

日本曹達株式会社内

電話 (245) 6234

(6286) 伊藤 雄之

同 所

(7125) 横山吉英

5. 補正命令の日付(発送日)

昭和60年5月28日

6. 補正の対象

明細書の第4頁

7. 補正の内容

方式
審査

別紙の通り



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.